

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 59145037
PUBLICATION DATE : 20-08-84

APPLICATION DATE : 09-02-83
APPLICATION NUMBER : 58020471

APPLICANT : HIRAI HIDEFUMI;

INVENTOR : KOMIYAMA MAKOTO;

INT.CL. : B01J 13/00

TITLE : PREPARATION OF NOBLE METAL COLLOID

ABSTRACT : PURPOSE: To prepare colloid comprising extremely fine noble metal particles, by a method wherein cyclodextrin is added to and dissolved in an aqueous solution of a noble metal compound and, subsequently, said noble metal compound is reduced to a noble metal by a reducing agent.

CONSTITUTION: Cyclodextrin (e.g., β -cyclodextrin) is added to and dissolved in an aqueous solution of a noble metal compound such as rhodium (III) chloride and, subsequently, the resulting solution is treated with a reducing agent such as ethanol to reduce the aforementioned noble metal compound to a noble metal. The mole ratio of cyclodextrin and the metal compound is 100-0.1 in this method. In addition, in using an alcohol as the reducing agent, the alcohol is added to the aforementioned aqueous solution and the obtained solution is heated at 40-90°C for 3min~ several hr to obtain noble metal colloid. Thus obtained noble metal colloid is one comprising extremely fine noble metal particles with an average particle size of about 10-30 μ and, therefore, extremely large in an surface area per a unit metal wt. and has high catalytic activity.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—145037

⑤ Int. Cl.³
B 01 J 13/00

識別記号

庁内整理番号
8317—4G

⑬ 公開 昭和59年(1984)8月20日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 貴金属コロイドを製造する方法

⑯ 発明者 小宮山真

東京都葛飾区小菅4丁目16番1
号508

⑰ 特 願 昭58—20471

⑱ 出 願 昭58(1983)2月9日

⑲ 出 願 人 平井英史

⑳ 発 明 者 平井英史

東京都目黒区祐天寺1丁目14番
10号

東京都目黒区祐天寺1丁目14番
10号

明 細 書

1. 発明の名称

貴金属コロイドを製造する方法

2. 特許請求の範囲

貴金属化合物の水溶液にシクロデキストリンを加えて溶解せしめ、しかるのちに還元剤により、該貴金属化合物を金属に還元することを特徴とする貴金属コロイドを製造する方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、シクロデキストリンにより保護された貴金属コロイドの製造方法に関する。

種々の親水性高分子を含む貴金属塩の水溶液に還元剤を加えると金属粒子が生成し、しかも高分子により金属粒子の凝集が抑制されるために、貴金属コロイドが得られることが知られている。使用される高分子の重合度は、一般に100以上であり、低重合度では十分な保護コロイド能を示さな

い。しかるに、これらの貴金属コロイド溶液は、高分子の存在のために粘度増大が不可避であること、および、水を留去することにより得られる微小金属粒子の表面が高分子におおわれ、そのために気体または溶媒と十分に接触できず、当該粒子の特性が十分に発揮できないことなどの欠点を有する。

今般、本発明者らは、かかる問題点を解決すべく鋭意検討した結果、これら従来技術の見地からは全く驚くべきことに、環状のグルコースオリゴマーであるシクロデキストリンが貴金属粒子の凝集を効果的に抑制することを見出した。この発見に基づき、さらに研究を進めた結果、シクロデキストリンにより保護された貴金属コロイドの製造法の開発に成功し、本発明を完成した。

本発明では、貴金属化合物の水溶液にシクロデキストリンを溶解し、しかる後に還元剤を加えて貴金属化合物を還元することにより貴金属コロイドが調製される。

本発明の方法に従って製造し得る貴金属コロイ

ドとしては白金族金属、特にロジウム、白金およびルテニウムがあげられる。これらの貴金属は水溶性の化合物の形、たとえば塩化ロジウム(Ⅲ)、塩化白金酸、塩化ルテニウム(Ⅲ)等の形で使用される。

本発明に使用されるシクロデキストリンとしては、たとえば、 α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリンなどである。

また、明細書における還元剤は、たとえば、炭素数1以上の常温で液状の第1級または第2級のアルコール、ヒドラジン、テトラヒドロホウ酸ナトリウムなどである。ここに、アルコールとしては、たとえば、メタノール、エタノール、 n -プロパノール、2-プロパノール、 n -ブタノール、2-ブタノール、およびsec-ブタノールなどが好ましく使用しうる。

本発明におけるシクロデキストリンと貴金属化合物とのモル比は100~0.1、好ましくは5~0.8である。還元剤を加える以前に、シクロデキストリンと貴金属化合物との水溶液を還流すると

とが、均一なコロイド溶液を得るためには望ましく、この操作を省略すると、金属粒子の一部が凝集して沈澱を生じる。

本発明の還元条件について述べると、還元剤としてアルコールを使用する場合には、シクロデキストリンと貴金属化合物の水溶液にアルコールを加えた後に、40~120℃、好ましくは40~90℃で3分~数時間、好ましくは5分~1時間加熱することにより貴金属コロイドが得られる。一方、還元剤として、ヒドラジン、テトラヒドロホウ酸ナトリウム等を使用する場合には、室温で還元剤を加えると直ちに貴金属コロイドが得られる。

本発明の方法により得られる貴金属コロイドは、後述の実施例によって裏付けられるごとく、平均粒径10~30Å程度の極めて微細な貴金属粒子からなるコロイドであり、したがって、単位金属重量当りの表面積が非常に大きく、触媒活性が大である。コロイド溶液の粘度と、分散媒自身の粘度との間にはほとんど差が認められない。

また、本発明により得られる貴金属コロイドの

分散媒を留去すると、貴金属微粒子がシクロデキストリン中に分散した黒色固体が得られる。

次に本発明を実施例によってさらに説明する。

〔実施例1〕

塩化ロジウム(Ⅲ) ($\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 日本エンゲルハルド, 7mg) および β -シクロデキストリン (半井化学薬品工業株式会社, 38mg) を30mlの水に溶解し、30分加熱還流して黄色溶液とした。次に還流を保ったまま、10mlのエタノールを加え、更に10分間加熱還流すると、黒褐色均一なロジウムコロイド溶液を得る。このロジウムコロイド溶液を炭素薄膜上で乾固して得たサンプルの10万倍電子顕微鏡写真を図面に示す。この写真から求めたロジウム金属粒子の平均粒径は28Åであり、すべての粒子は40Å以下に分布する。このロジウムコロイドを触媒とし、30℃、1気圧水素下で水溶液中におけるアクリロニトリルの水素化を行なったところ、水素化初期速度は0.22 $\text{H}_2 \text{ mol} / \text{Rh g} \cdot \text{atom} \cdot \text{sec}$ であった。ここに、反応

系におけるアクリロニトリルおよびロジウム原子の濃度は、それぞれ、 2.5×10^{-2} および $4 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ であり、水素化速度はガスビュレット法で測定した。

〔実施例2〕

塩化ロジウム(Ⅲ)の代わりに塩化白金酸 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 小島化学製, 7mg) を使用した以外は、実施例1と同一の操作で黒褐色均一の白金コロイドを得た。これに含まれる白金金属粒子の平均粒径は32Åであった。

〔実施例3〕

塩化ロジウム(Ⅲ)の代わりに塩化ルテニウム(Ⅲ) ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 日本エンゲルハルド製, 7mg) を使用した以外は、実施例1と同一の操作で黒褐色均一のルテニウムコロイドを得た。これに含まれるルテニウム金属粒子の平均粒径は9Åであった。

〔実施例4〕

塩化ロジウム(Ⅲ) ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 日本エンゲルハイド製, 7mg) および β -シクロデキストリン (半井化学薬品工業株式会社, 38mg) を 30ml の水に溶解し, 30分加熱還流して黄色溶液とした。次に, ヒドラジンヒドレート (半井化学薬品工業株式会社) 300mg を加えると, 黒褐色均一のロジウムコロイドが得られた。

〔実施例5〕

β -シクロデキストリンの代わりに α -シクロデキストリン (半井薬品工業株式会社, 33mg) を使用した以外は, 実施例1と同一の操作で黒褐色均一のロジウムコロイドを得た。

4. 図面の簡単な説明

図面は本発明の方法によって製造されたロジウムコロイドから得られたフィルムの10万倍電子顕微鏡写真である。



図 1